N° D'ORDRE : 705.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

RUDOLF BECHERER

1re *THÈSE.* — « UN SPECTROGRAPHE A RÉSONANCE NUCLÉAIRE POUR RAIES LARGES; SON APPLICATION A L'ÉTUDE DU CHARBON ACTIF. »

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 5 juin 1961 devant la Commission d'examen :

M. GRIVET, *Président.*

M. ARNOULT, M. BERTEIN. } *Examinateurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9
—
1962

N° D'ORDRE : 705.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

RUDOLF BECHERER

1re *THÈSE.* — « UN SPECTROGRAPHE A RÉSONANCE NUCLÉAIRE POUR RAIES LARGES; SON APPLICATION A L'ÉTUDE DU CHARBON ACTIF. »

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 5 juin 1961 devant la Commission d'examen :

M. GRIVET, *Président.*

M. ARNOULT, M. BERTEIN. } *Examinateurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9
—
1962

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... J. PÉRÈS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.
PÉRÈS.....	T	Mécanique des fluides et applications.
BOURCART	T	Géogr. physique et Géol. dynamique.
PLANTEFOL	T	Botanique.
GRASSÉ.....	T	Évolution des être organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie Générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN.....	T	Biologie animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
P. DRACH.....	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) Orsay.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).
LUCAS.....	T	Recherches Physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
M. MORAND	T	Enseignement de Physique.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN.....	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
DE CUGNAC	T	Biologie Végétale (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique.
THELLIER.....	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Génétique.
GRIVET	T	Radioélectricité.
PONCIN.....	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et physique céleste.
VASSY.....	T	Physique de l'atsmophère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
PRUVOST	T	Géologie.
AMIEL.....	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie.
J. P. MATHIEU....	T	Physique (Orsay).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.
FELDMANN.....	T	Biologie végétale marine.
GUINIER	T	Physique des Solides.
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation.
BRELOT	T	Calcul différentiel.
NORMANT	T	Synthèse organique.
BÉNARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH.....	T	Physiologie végétale.
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON ..	T	Physiologie générale.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Mathématiques générales.
DEVILLIERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
GODEMENT.....	T	Mathématiques (M.G.P.).
PISOT	T	Techniques mathématiques de la Physique.
E. ROCH.....	T	Géologie.
SCHATZMANN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET		Génétique.
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT ...	T	Relativité.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
BRUSSET.....		Chimie minérale.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies.
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY ...		Biologie végétale (P.C.B.).
PIAUX.....	T	Chimie (M.P.C.).
BRUN	T	Mécanique expérimentale des Fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
Mme DUBREIL	T	Mathématiques.
Mme LELONG	T	Mathématique (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique (Orsay).
J. E. DUBOIS.....	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
A. MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).
OLMER	T	Énergétique générale.
ROUAULT	T	Physique générale.
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ		Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER		Physiologie comparée.
CAMUS		Physiologie végétale (3e cycle).
CASTAING	T	Physique générale.
CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
PANNETIER		Chimie (S.P.C.N.).
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN		Chimie théorique.
TEILLAC		Physique nucléaire et radioactivité.
TONNELAT		Biologie physicochimique.
VILLE	T	Économétrie.
WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
DODÉ	T	Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).
FREYMANN	T	Physique générale.
GUINOCHET	T	Biologie végétale (Orsay).
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
Mlle JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Electronique.
CHAPELLE	T	Physique (M.P.C.) (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
DENY	T	Mathématiques (M.G.P.).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
G. LUCAS	T	Géologique.

ALLARD . . .	T	Chimie physique.
BERTHELOT		Phys. nucl. et radioactivité.
BRICARD.....		Météorologie et physique de l'atmosphère.
Mme ALBE-FESSARD		Psychophysiologie.
FRIEDEL.....		Physique des solides.
M. JULIA		Étude des molécules organiques complexes.
LENDER		Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).
MAGAT		Physico-chimie des rayonnements.
Mlle QUINTIN	T	Électrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT	T	Physiologie animale.
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
HAISSINSKY	T	Radiochimie.
LEMÉE	T	Physiologie (B.M.P.V.).
GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.).
M. CHATELET		Chimie (S.P.C.N.).
JEAN		Physique nucléaire et radioactivité.
MATTLER		Physique (S.P.C.N.).
L. MICHEL		Physique théorique des hautes énergies.
RUMPF		Chimie (P.C.B.)
BERGERARD		Zoologie (Orsay).
BERTEIN		Électronique.
BOUISSIÈRES		Chimie des radioéléments.
Mme COUTURE		Physique (P.C.B.).
ELLENBERGER		Géologie structurale et géologie appliquée.
FRANC		Biologie animale.
SCHNELL		Botanique tropicale.
STOLKOWSKI		Physiologie générale.
ACHER		Chimie biologique (Orsay).
BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.).
BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.).
BLAMONT		Géophysique ionosphère.
BOURREAU		Biologie végétale S.P.C.N. (Orsay).
D. CURIE		Physique (M.G.P.).
DURAND-DELGA ..		Géologie.
FRÉON		Chimie (P.C.B.).
HELLER		Physiologie végétale.
TORTRAT		Calcul des probabilités.
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.).
MAGNAN		Physique (M.P.C.).
DAUDEL		Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
Mlle FOURCROY . .		Biologie végétale (S.P.C.N.).
BARRAUD		Physiologie cellulaire.
NOIROT		Évolution des êtres organisés.
Mme FOURES-BRUHAT	T	Mécanique analytique et mécaniqu céleste.
Mlle VEIL		Physiologie générale.
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale.
LACOMBE	T	Métallurgie (Orsay).
BROCHARD	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR.....	T	Mathématiques (M.P.C.) (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).

Secrétaire général..... R. POULLAIN

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur P. GRIVET, Professeur d'Électronique et de Radioélectricité à la Faculté des Sciences de Paris. J'ai trouvé dans son Laboratoire, l'ambiance et les moyens indispensables à la réalisation de mon travail.

Je remercie encore ceux qui, sans être des chercheurs, travaillent chaque jour dans le laboratoire, contribuant d'une façon anonyme et efficace au succès des recherches en cours. J'exprime aussi tous mes remerciements à tous mes collègues, dont l'expérience m'a souvent été bien utile et dont l'esprit d'amitié a facilité tout ce que j'ai entrepris.

Je veux enfin assurer de ma reconnaissance Monsieur LAURENCON, notre chef d'atelier, qui s'est appliqué avec grande habilité et compréhension à réaliser avec célérité les travaux qui lui ont été confiés.

Rudolf BECHERER.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

I. Introduction 6

1. *Les problèmes abordés* 6

A. Pour la mesure de la RMN 6

B. Pour la stabilisation du champ magnétique 6

2. *Le phénomène de la* RMN 6

3. *La stabilisation du champ magnétique* 6

II. La mesure de la résonance paramagnétique par un oscillateur autodyne 7

1. *Le principe de la mesure* 7

III. Le détecteur synchrone 8

1. *Le schéma de principe* 8

2. *Le fonctionnement de l'anneau à 4 diodes* 9

a) Le spectre de fréquence 9

b) L'affaiblissement du signal 10

3. *Couplage avec le détecteur de spin* 12

a) le détecteur de spin 12

b) l'adaptation du détecteur synchrone au système de réception 12

c) l'amortissement du détecteur de spin par l'anneau à 4 diodes 13

d) l'amortissement du détecteur synchrone par l'adaptation imparfaite 13

e) l'avantage du système 13

IV. La stabilisation du champ magnétique d'un électroaimant 14

1. *Le système stabilisateur* 14

2. *L'organe de contreréaction* 14

3. *L'analyse du dispositif régulateur* 14

a) L'élimination des fluctuations rapides 15

b) L'élimination des dérives lentes 16

V. La résonance des protons du charbon actif a différentes températures 17

1. *Les charbons actifs* 17

2. *La molécule du charbon actif* 17

3. *Résultats des mesures* 17

4. *Interprétation des mesures* 17

VI. Conclusion 19

I. — INTRODUCTION

1. Les problèmes abordés.

Nous avons réalisé un spectrographe destiné à l'étude de la résonance magnétique (nucléaire et électronique) dans les solides. Pour la stabilisation du champ directeur, on utilise le signal de résonance nucléaire d'un liquide (protons de l'eau).

Notre appareillage comporte essentiellement :

A. *Pour la mesure de la R.M.N.*

a) Un dispositif qui produit l'oscillation servant à exciter le système nucléaire.

b) Un appareillage capable de mesurer les phénomènes de la R.M.N.

B. *Pour la stabilisation du champ magnétique.*

a) Une partie qui effectue la conversion du champ magnétique à réguler en une grandeur plus facile à mesurer par les méthodes classiques : tension ou fréquence.

b) Un organe comparateur qui produit une tension d'erreur quand un écart existe entre la valeur de la grandeur à réguler et sa valeur désirée.

c) Un organe de réaction, commandé par la tension d'erreur, qui modifie le champ magnétique de façon à réduire cet écart.

2. Le phénomène de la RMN.

En principe tous les noyaux à spin et les électrons des radicaux libres (DPPH, Saccharose carbonisé) peuvent produire un signal de résonance magnétique. La pulsation de précession ω_0 est liée à l'induction magnétique B_0 par la relation :

$$\omega_0 = \gamma B_0$$

$\gamma = 26\,753{,}0 \pm 0{,}4 \text{ sec}^{-1} \text{ G}^{-1}$ pour les protons

Un échantillon de la matière étudiée se trouve dans une bobine, excitée par l'oscillation de référence ω_R qui est en général stabilisée par un quartz et qui crée un champ HF perpendiculaire à l'induction B_0. Si l'oscillation ω_R passe par ω_0, ou inversement, si le champ B_r passe par B_0 une résonance se produit, qui se manifeste par une absorption et une dispersion d'énergie HF par l'échantillon. L'absorption, correspondant à une diminution du Q de la bobine et la dispersion correspondant à une variation du L de la bobine, sont décelées par un circuit approprié.

3. La stabilisation du champ magnétique.

Le signal de la RMN se manifeste quand la relation déjà mentionnée $\omega_0 = \gamma B_0$ est satisfaite. Quand on utilise un oscillateur dont la fréquence est pilotée par un quartz il est nécessaire d'avoir un champ magnétique très stable. Or sa stabilité est affectée par des fluctuations rapides et des dérives lentes.

Pour la stabilisation du champ, nous avons choisi la méthode de la résonance paramagnétique nucléaire.

II. — LA MESURE DE LA RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE PAR UN OSCILLATEUR AUTODYNE

1. Le principe de la mesure.

Nous obtenons le signal de résonance à l'aide d'un oscillateur autodyne. On exige qu'il ait une grande sensibilité aux variations de Q de son circuit oscillant et qu'il reproduise la forme du signal sans perturbations nonlinéaires. La bobine, contenant l'échantillon, forme le circuit oscillant d'un oscillateur marginal, dont l'amplitude d'oscillation est variable d'une façon continue jusqu'à zéro. L'optimum du niveau d'oscillation, c'est-à-dire, celui qui donne la plus grande sensibilité, est très faible (0,1 — 1 V aux bornes de la bobine) évitant ainsi une saturation du système de spin. Ce sont les oscillateurs à résistance négative par réaction positive, qui se prêtent le mieux aux montages autodynes.

Le circuit de l'autodyne est représenté sur la figure 1. C'est une variante du circuit employé par

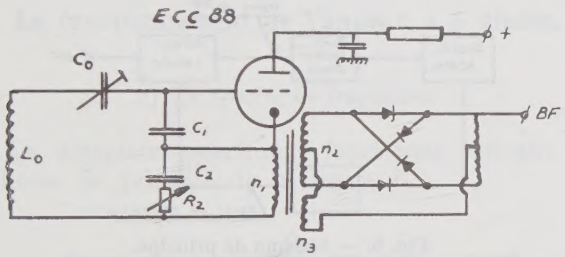


Fig. 1. — L'autodyne avec la détection synchrone.

WANG (²). L'amplitude d'oscillation peut être modifiée à l'aide d'un potentiomètre situé dans la branche de réaction. Les calculs montrent que par cette méthode le niveau d'oscillation se règle facilement. C'est pourquoi nous avons préféré ce montage à d'autres où le niveau d'oscillation est réglé par variation de la pente d'une penthode. Les avantages et désavantages des deux systèmes, surtout les variation de fréquence, seront discutés. Une fois la raie de résonance trouvée, on ajuste la valeur du niveau d'oscillation de sorte que la sensibilité de l'autodyne devienne maximum. La bobine de la sonde est faite d'un fil de 0,9 mm; elle a 14 spires, un diamètre de 8,2 mm et une longueur de 13 mm. L'inductance est 0,5 μ H et le Q est égal à 100. Le coefficient de surtension total du circuit oscillant est nettement inférieur à cette valeur à cause de l'atténuation due au câble coaxial de 50 cm de longueur.

La détection du signal BF se fait dans un détecteur synchrone couplé par un transformateur avec la bobine cathodique. Son fonctionnement est analysé dans le chapitre III. Nous montrons ici seulement le couplage avec l'oscillateur.

La figure 1 montre le montage du détecteur synchrone (DS) de l'oscillateur. On voit que l'oscillateur est monté comme un cathode-follower avec une réaction positive. Par conséquent son impédance de sortie est, selon la relation bien connue :

$$Z_s = \frac{1}{S} = 85\,\Omega \qquad (S = 12mA,\ ECC\,88)$$

L'impédance d'entrée du D.S. est : $Z_e = 3\ K\Omega$.

Le rapport $\frac{n_1}{n_2} = n$ du transformateur sera donc $n = \frac{1}{6}$. Nous obtenons finalement : $n_1 = 15$, $n_2 = 90$.

On prélève le signal de référence (n_3) sur l'oscillateur lui-même en même temps que la tension de signal. La tension se produisant à la sortie de l'oscillateur est modulée par le signal de résonance nucléaire. La profondeur de la modulation est tellement petite par rapport à l'amplitude de la porteuse qu'elle ne perturbe pas le fonctionnement du détecteur synchrone, lorqu'on prélève la tension de référence par l'enroulement (n_3).

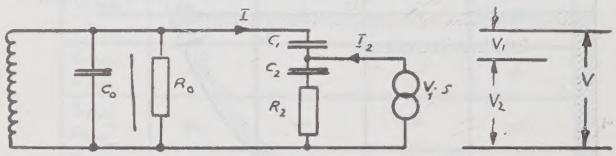


Fig. 2. — Schéma équivalent.

L'analyse de l'oscillateur peut se faire sur le schéma de la figure 2. Nous obtenons, pour l'admittance d'entrée de ce montage entre la grille et la plaque, à la fréquence de résonance :

$$G_{eq} \approx \frac{-S + R_2\omega^2 C_1 C_2}{R_2^2 A + R_2 B + C}$$

qui est shunté par une capacité :

$$C_{eq} \approx \frac{C_1 C_2 (1 + SR_2)}{R_2^2 A + R_2 B + C}$$

La condition d'oscillation est donc (fig. 4) :

$$-G_{eq} \geqslant \frac{1}{\omega_0 L_0 Q_0}$$

soit

$$-G_{eq} \geqslant 0{,}13\ m\Omega^{-1}$$

On voit que C_{eq} est une fonction de R_2. Si C_{eq} était branché directement en parallèle sur C_{cc}, on obtiendrait une grande variation de la fréquence.

Cependant notre circuit équivalent se représente comme suit (fig. 3) :

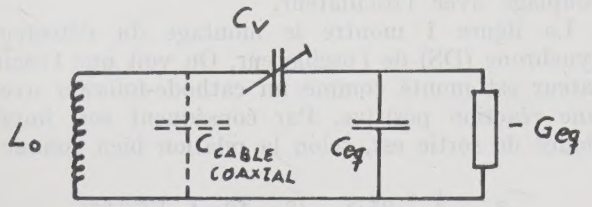


Fig. 3.

La fréquence est donc :

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{L\left(C_{cc} + \frac{C_v \cdot C_{eq}}{C_v + C_{eq}}\right)}}.$$

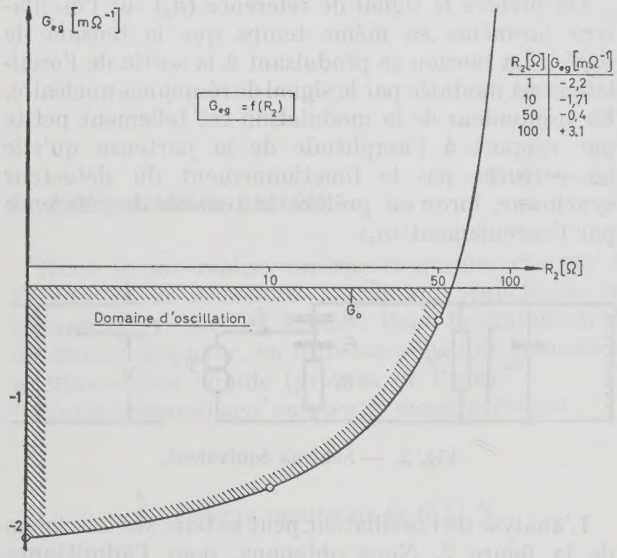


Fig. 4.

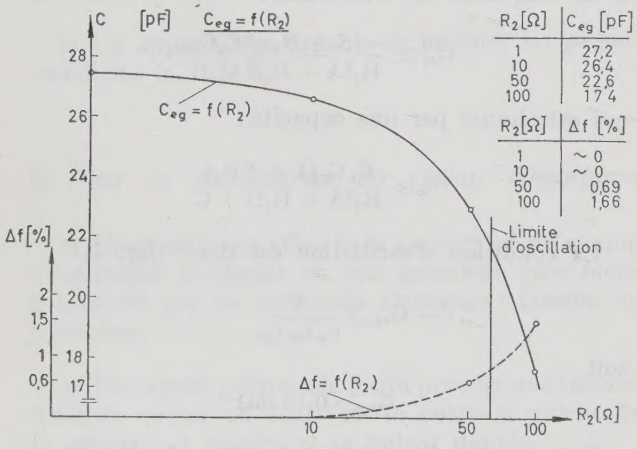


Fig. 5.

On voit finalement sur la figure 5, la variation Δf, en fonction du taux de réaction mesuré par R_2. La variation maximum n'est que de

$$\Delta f_{max} = 0{,}7\ \%$$

III. — LE DÉTECTEUR SYNCHRONE

1. Le schéma de principe.

Pour la détection des signaux nous avons adopté un nouveau système, qui est une amélioration du spectrographe de F. Bloch. Il permet d'obtenir des signaux de qualité équivalente sans exiger la réalisation de conditions sévères de découplage entre l'émetteur et le récepteur (réglage de perpendicularité de bobines de Bloch, qu'on trouve aussi sous une autre forme dans les méthodes de ponts avec l'équilibrage de ces derniers).

Le nouveau montage utilise un détecteur synchrone opérant directement avec le signal de haute fréquence (30 MHz) produit par un oscillateur à quartz (fig. 6).

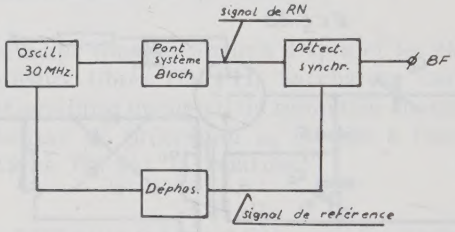


Fig. 6. — Schéma de principe.

Il n'y a aucune amplification ni changement de fréquence entre le pont et le détecteur. Toute la difficulté a été d'obtenir un bon fonctionnement du détecteur synchrone à haute fréquence. Celui-ci attaque d'abord comme à l'ordinaire, la bobine émettrice de Bloch; il fournit aussi par l'intermédiaire du déphaseur, la tension de référence du détecteur synchrone. Par le réglage du déphaseur on peut choisir à volonté un signal de dispersion ou d'absorption.

Avantage du spectrographe. — Le réglage des spectrographes classiques consiste essentiellement à bien découpler le signal de résonance de l'excitation. (Paddles chez Bloch ou réglage des ponts très sélectifs.) La tolérance admise pour la tension de la porteuse résiduelle est du même ordre que la tension du signal; si cette condition n'est pas respectée, la partie de la porteuse transmise sature l'amplificateur HF placé à la suite. Dans notre appareil le problème de découplage est beaucoup moins critique, parce que la porteuse transmise n'a que peu d'influence sur le fonctionnement du détecteur synchrone,

tant que le découplage géométrique des bobines est grossièrement assuré. Il suffit que la tension porteuse résiduelle soit inférieure à 1/10 de la tension de référence, ce qui est facile à réaliser.

L'ensemble de l'appareil est représenté par la figure 7.

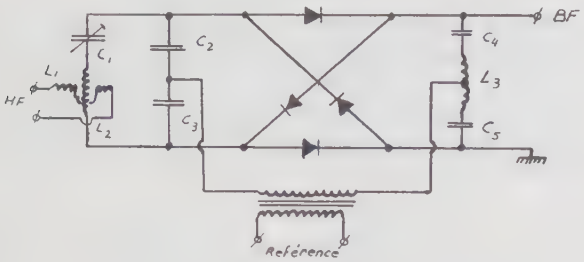


Fig. 7. — Schéma de l'appareil.

Nous décrirons son fonctionnement en deux parties :

a) fonctionnement de l'anneau à 4 dioles;

b) son couplage avec le système de réception.

2. Le fonctionnement de l'anneau à 4 diodes.

a) *Le spectre de fréquence.*

Le détecteur synchrone fonctionne suivant le schéma de principe de la figure 8.

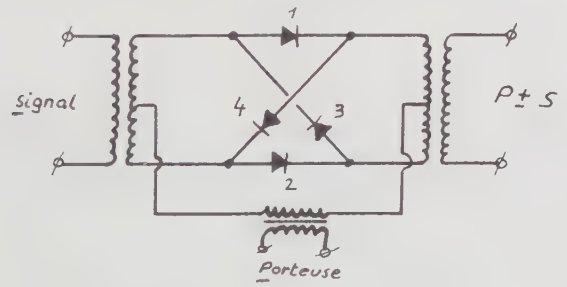


Fig. 8. — L'anneau à 4 diodes.

Pendant une demi-période un courant alternatif, (P) = porteuse, traverse une paire de diodes dans le sens direct, par exemple les diodes 1 et 2, tandis que l'autre paire est bloquée. En même temps le courant du signal (S) traverse les diodes dans le sens direct ou inverse. Les diodes peuvent être assimilées à des générateurs, produisant par leur caractéristique non linéaire un spectre de fréquence. Les différents courants traversent les diodes dans le sens direct ou inverse, suivant la polarité de ces générateurs. Supposons que la porteuse soit P cos Ωt et le signal soit S cos ωt; on obtient pour le courant i dans un circuit non linéaire :

$$i = a_0 + a_1 v + a_2 v^2 + a_3 v^3 + \cdots$$

$$v = \mathrm{S}\cos\omega t + \mathrm{P}\cos\Omega t$$

$$\begin{aligned} i &= a_0 + a_1[\mathrm{S}\cos\omega t + \mathrm{P}\cos\Omega t] + a_2[\mathrm{S}_2\cos\omega t \\ &\quad + \mathrm{P}\cos\Omega t]^2 + a_3 \cdots \\ &= \cdots + a_2[\mathrm{S}^2\cos^2(\omega t) + \mathrm{P}^2\cos^2(\Omega t) \\ &\quad + 2\mathrm{S}\cos\omega t \cdot \mathrm{P}\cos\Omega t] + \cdots \end{aligned}$$

prenons seulement les termes de la bande latérale, on a :

$$\begin{aligned} i &= \cdots + a_2[\cdots \mathrm{SP}\cos(\Omega+\omega)t + \mathrm{SP}\cos(\Omega-\omega)t + \cdots \\ &= \cdots + \mathrm{A}_{\Omega+\omega}\cos(\Omega+\omega)t + \mathrm{A}_{\Omega-\omega}\cos(\Omega-\omega)t + \cdots \end{aligned}$$

$$i = \sum_{q\,\mathrm{P}-\infty}^{+\infty} \mathrm{A}_{q\Omega \pm \mathrm{P}\omega} \cdot \cos(q\Omega \pm \mathrm{P}\omega)t$$

Les différents courants $i_{q\Omega \pm \mathrm{P}\omega}$ peuvent être classés en 4 groupes de fréquence (4). Leurs polarités sont indiquées en table I.

TABLE I

	$i_{p\Omega \pm i\omega}$	$i_{i\Omega \pm p\omega}$	$i_{i\Omega \pm i\omega}$	$i_{p\Omega \pm p\omega}$
S_{pos} P_{pos}	+	+	+	+
S_{neg} P_{pos}	−	+	−	+
S_{pos} P_{neg}	+	−	−	+
S_{neg} P_{neg}	−	−	+	+
	ω Signal	Ω porteuse	$\Omega \pm \omega$ Bande latérale	0 cour. continu

Introduisons par les bornes III dans la figure 9, le courant de la porteuse i_Ω. Pendant une demi-

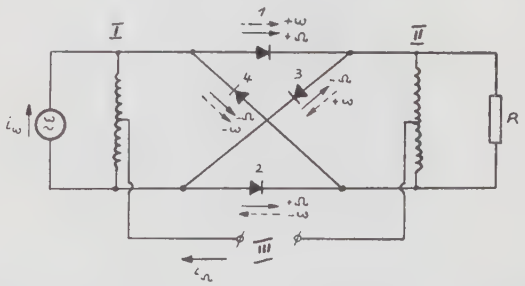


Fig. 9. — Les diodes comme générateur d'harmoniques.

période sa direction est dans le sens indiqué par la flèche i. Le courant du signal i est relié aux bornes I. Sa direction est indiquée par la flèche i_Ω.

La table I nous donne la polarité des différents

courants aux bornes III. La polarité des différents courants aux bornes des diodes sont :

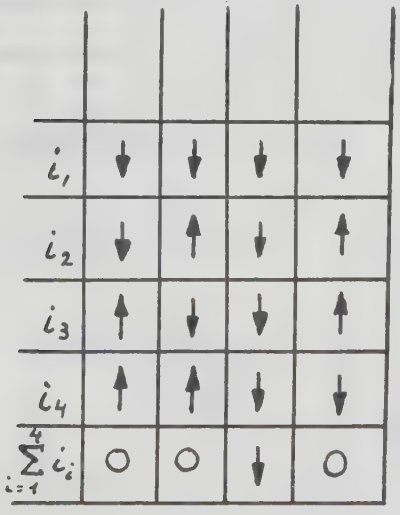
	P_Ω	i_ω	i_ω	P_Ω
	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
i_1	+	+	+	+
i_2	—	+	—	+
i_3	+	—	—	+
i_4	—	—	+	+

Leurs directions aux bornes II sont indiquées dans la table II (le courant est positif quand il passe la diode dans le sens direct). On voit bien qu'il ne reste que la bande latérale. Sa valeur est :

$$\sum_{-\infty\ q\ P}^{-\infty} A_{q\Omega \pm P\omega} \cdot \cos(q\Omega \pm P\omega)t = 4i_{\Omega \pm \omega} \ldots \qquad (1)$$

Avec cette méthode on voit tout de suite l'avantage d'un détecteur synchrone à 4 dioles. Si l'on utilisait par exemple seulement 2 diodes en push-pull, le courant de la bande latérale diminuerait de moitié et le spectre avec les fréquences $P_{\Omega \pm i\omega}$ apparaîtrait. (Comparez table II.)

TABLE II



Dans notre cas nous voulons détecter le signal de résonance nucléaire, qui a modulé la porteuse Ω. Nous relions donc aux bornes I la porteuse modulée avec le signal de la RMN. La fréquence est $\Omega \pm \omega$ où ω représente symboliquement tout un spectre à basse fréquence.

Aux bornes III nous relions la porteuse Ω.

D'après (5) nous obtenons un courant avec les fréquences :

$$4i_{\Omega \pm (\Omega \pm \omega)} = 4i_{\substack{2\Omega + \omega \\ 2\Omega - \omega \\ \left[\begin{smallmatrix} +\omega \\ -\omega \end{smallmatrix}\right.}}$$

On peut filtrer facilement les fréquences parasites. Nous connaissons maintenant le spectre de fréquences créé par la détection synchrone, mais nous ne savons encore rien sur le rapport entre le signal détecté et le signal d'entrée. Le calcul suivant nous en donnera une idée qualitative.

b) *L'affaiblissement du signal.*

Le signal dans la bande latérale S cos $(\Omega \pm \omega)t$ qui est à convertir dans une gamme de basse fréquence est multipliée par une fonction de commande (fig. 10). Cette dernière à la fréquence de la porteuse Ω

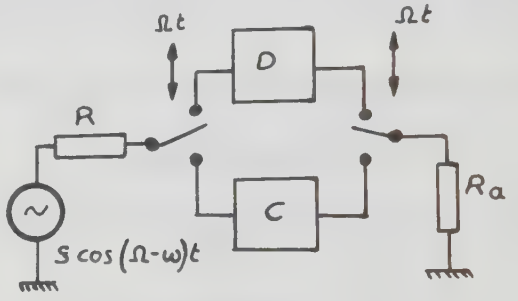


Fig. 10.

peut prendre les valeurs *d* et *c* (direct, coupé), correspondant respectivement au cas où le signal passe et à celui où il est coupé. Il s'agit d'une fonction rectangulaire avec le spectre représenté figure 11.

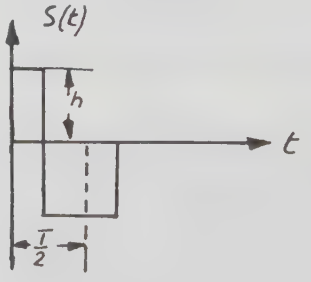


Fig. 11.

$$S(t) = \frac{4h}{\pi}\left[\cos(\Omega - \omega)t - \frac{1}{3}\cos 3(\Omega - \omega)t + \frac{1}{5}\cos 5(\Omega - \omega)t\right]$$

Dans notre cas nous avons les valeurs suivantes (fig. 12) :

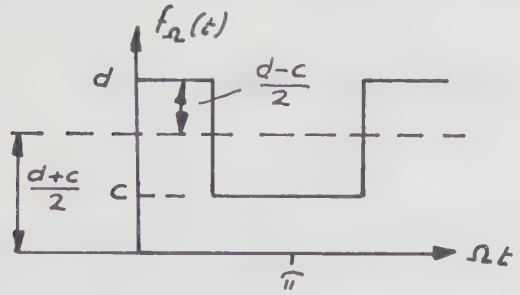


Fig. 12.

$$f_\Omega(t) = \frac{1}{2}(d+c) + (d-c)\frac{2}{\pi}\left[\cos(\Omega t) - \frac{1}{3}\cos(3\Omega t) + \frac{1}{5}\cos\cdots\right]$$

La tension aux bornes de R_a est finalement sous la condition d'adaptation

$$V_{R_a} = \cdots + A_{2\Omega+\omega}\cos[(2\Omega-\omega)t] + A\omega\cos\omega t] + \cdots$$

Avec ce résultat on peut calculer l'affaiblissement du signal, qui est par définition :

$$a_s = \frac{\text{tension porteuse}}{\text{tension du signal}}$$

Calculons l'affaiblissement du signal

$$a_s = ln\frac{s/2}{A_{\Omega-\Omega+\omega}} = ln\frac{s/2}{s/2\,(d-c)\frac{1}{\pi}}$$

$$\boxed{a_s = ln\frac{\pi}{d-c}} \qquad (2)$$

Ensuite il faut connaître les valeurs d et c.

Notre modulateur à 4 diodes est considéré comme un quadripôle en X. Son schéma et les valeurs équivalentes en T d'après la théorie sont indiqués sur la figure 13 *a* et 13 *b*.

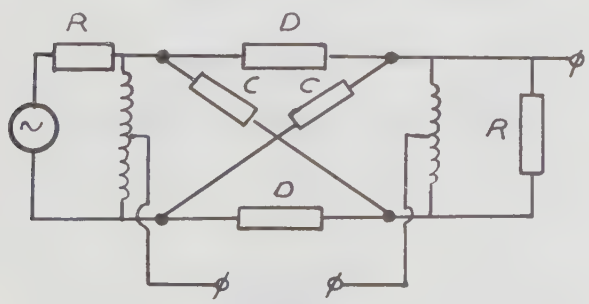


Fig. 13 *a*.

Comme nous l'avons déjà vu, la modulation est le produit du signal dans la bande latérale et de la fonction de commande $f\,\Omega\,(t)$.

En un certain moment, par exemple $\Omega = 0 \ldots \frac{\pi}{2}$, la fonction de commande est $f\,\Omega\,(t) = +d$. Par conséquent nous avons pour d :

$$d = \frac{A_{\Omega-\Omega+\omega}}{S}$$

D'après la figure 13 *b*, le rapport $\frac{A}{S} = d$, se calcule comme suit :

$$d = \frac{A}{Z} = \frac{R(C-D)}{(R+D)(R+C)} \qquad (3)$$

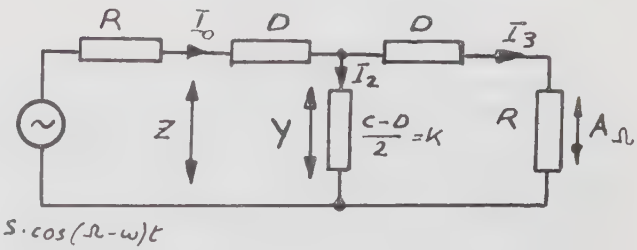


Fig. 13 *b*.

En un autre instant : $\Omega = \frac{\pi}{2} \ldots \pi$ la fonction de commande deviendra $f\,\Omega\,(t) = c$. Le quadripole en T aura les valeurs indiquées sur la figure 14.

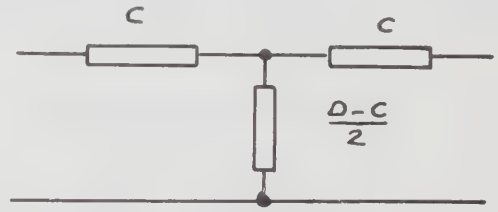


Fig. 14.

c se calcule alors facilement

$$c = \frac{R(D-C)}{(R+C)(R+D)} = -d \quad \text{Donc } d = -c$$

et l'affaiblissement du signal devient :

$$a_s = ln\frac{\pi}{d-c} = ln\frac{\pi}{2d}$$

$$a_s = ln\frac{\pi}{2}\frac{(C+D)(R+C)}{R(C-D)} \qquad (4)$$

a_s est minimum si :

$$\frac{da_s}{dR} = 0 = \frac{2}{\pi}\frac{C-D}{(R+D)\left(1+\frac{C}{R}\right)}\cdot\left(1-\frac{CD}{R^2}\right)$$

$$R = \sqrt{CD} \qquad (5)$$

Avec cette valeur nous avons l'affaiblissement minimum :

$$a_{s_{min}} = ln \frac{\pi}{2} \frac{1+\sqrt{\frac{D}{C}}}{1-\sqrt{\frac{D}{C}}} \qquad (7)$$

Pour le cas $C \gg D$ nous avons finalement :

$$a_{s_{min}} = ln \frac{\pi}{2} = ln\ 1{,}57$$

$$a_{s_{min}} = 0{,}45\ Np = 3{,}9\ db$$

Cette valeur est purement théorique. Les pertes ne sont pas prises en considération, et la fonction de commande est considérée comme rectangulaire. En réalité la forme de celle-ci dépend largement de la caractéristique des diodes. Comme nous l'avons déjà constaté la valeur théorique 0,45 Np de l'amortissement du signal a_s est seulement valable sous la condition de $C \gg D$. Chaque diode a une capacité parallèle parasite, qui fait un court-circuit à haute fréquence. Pour les diodes utilisées ici (G 604-Westinghouse) C_p est de l'ordre de 0,1 pF. La résistance directe moyenne est $D = 100\ \Omega$. Calculons maintenant à l'aide de l'équation (7) l'affaiblissement du signal a_s en fonction de la fréquence. La courbe représentative est tracée sur la figure 15. A la fréquence intéressée ($f = 30$ Mhz) a_s atteint la valeur $a_s = 0{,}53$ Np qui est encore passable.

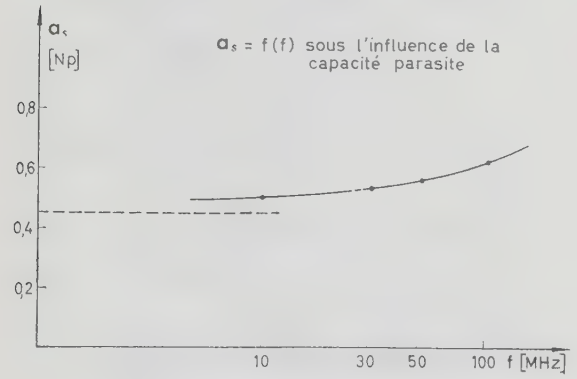


Fig. 15.

Ces derniers calculs montrent donc que, pour le meilleur fonctionnement du détecteur synchrone, il faut respecter la condition

$$R = \sqrt{DC}$$

Dans notre cas nous avons pour $R = 3\ K\ \Omega$ (G 604-Westinghouse) $D = 100\ \Omega$, $\left|\frac{1}{\omega C}\right| = 100\ K\ \Omega$.

3. Couplage avec le détecteur de spin.

a) *Le détecteur de spin.*

La bobine réceptrice L_2 dans la figure 7 fait partie d'un circuit résonnant série avec C_1, C_2, C_3, dans lequel $C_1 \ll C_2$, C_3. La chute de tension aux bornes de $X_{c2} + X_{c3}$ est redressé au moyen du détecteur synchrone qui suit. La mise en œuvre de C_2, C_3 permet de relier une borne de la tension de référence à un point milieu du cricuit de signal. L'autre borne est reliée au milieu de la self L_3, branchée à la sortie du détecteur synchrone par l'intermédiaire de deux condensateurs C_4, C_5, dont le seul rôle est d'éviter le court-circuit de la tension continue résultante.

b) *L'adaptation du détecteur synchrone au système de réception.*

Le problème se pose, figure 16, d'adapter R et Z. Nous le résoudrons par une transformation de résonance.

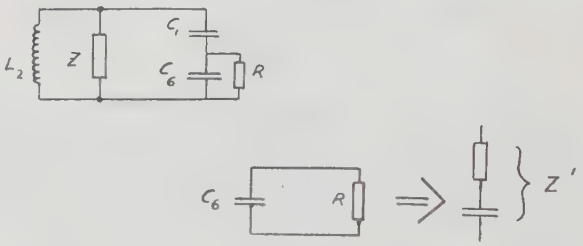
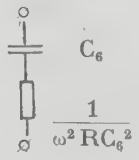


Fig. 16.

Nous transformons d'abord le circuit parallèle en un circuit-série. Et Z′ deviendra :

$$Z' = \frac{1}{\omega^2 R C_6^2} + \frac{1}{j\omega C_6}$$

Le circuit-série a maintenant les valeurs :



Calculons maintenant la valeur de la résistance R_s aux bornes, A, B dans la figure 17.

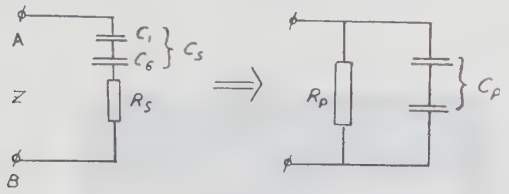


Fig. 17.

Nous obtenons finalement :

$$R_p = \frac{1 + \omega^2 \left(\frac{C_1 \cdot C_6}{C_1 + C_6}\right)^2 \cdot \frac{1}{\omega^2 R C_6^2}}{\omega^2 \left(\frac{C_1 C_6}{C_1 + C_6}\right)^2 \frac{1}{\omega^2 R C_6^2}} = \frac{1}{\frac{C_1^2}{R(C_1 + C_6)^2}}$$

$$Z = R_p = R\left(1 + \frac{C_6}{C_1}\right)^2 \qquad (8)$$

Avec les valeurs numériques : $R = 3\ K\Omega$; $C_1 = 10$ pF; $C_6 = 100$ pF nous obtenons pour Z : $Z = 360\ K\Omega$.

Cette valeur signifie que la résistance équivalente du circuit résonnant devrait être $R_p = 360\ K\Omega$ pour avoir l'adaptation entre l'anneau à 4 diodes et le système de réception.

Autrement dit, si nous avions bien adapté au mieux les deux systèmes, le circuit résonnant serait trop amorti et notre signal nucléaire ne serait pas détectable. Nous sommes donc en présence de deux exigences contraires et il faut choisir un compromis.

c) *Amortissement du détecteur de spin par l'anneau à 4 diodes.*

Le facteur de surtension du circuit résonnant à vide est $Q_0 = 110$ il en résulte un $R_p = 59\ K\Omega$.

Mais en présence du détecteur synchrone le Q_0 est diminué. Son amortissement dépend de la valeur de Z. La figure 18 montre l'amortissement de Q en fonction de $Z = n\ R_p$.

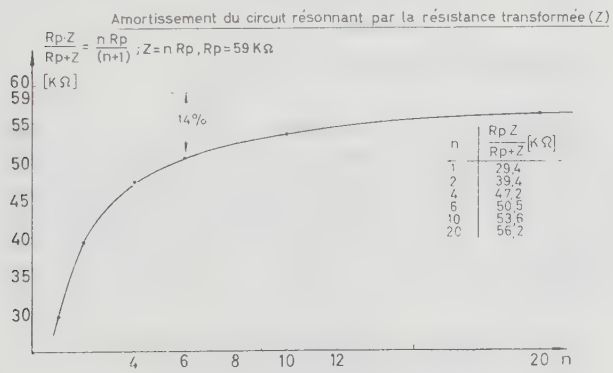


Fig. 18.

Avec $n = 6$ nous avons

$$Q = Q_0 \cdot 0{,}86\ (\Delta Q = 14\ \%\ Q_0).$$

d) *Amortissement du détecteur synchrone par l'adaptation imparfaite.*

Admettons $R \neq \sqrt{CD}$, l'amortissement de (4)

$$a_s = ln\ \frac{\pi}{2}\ \frac{(R + D)(R + C)}{R(C - D)}$$

devient plus grand. Dans notre cas $R < \sqrt{CD}$. Nous admettons $\sqrt{CD} = nR$. a_s devient :

$$a_s = ln\ \frac{\pi}{2}\ \frac{\left(\frac{1}{n}\sqrt{CD} + D\right)\left(1 + n\sqrt{\frac{C}{D}}\right)}{C - D}.$$

Avec les valeurs numériques $C = 10^5$, $D = 10^2$, nous avons tracé la courbe sur la figure 19. Nous

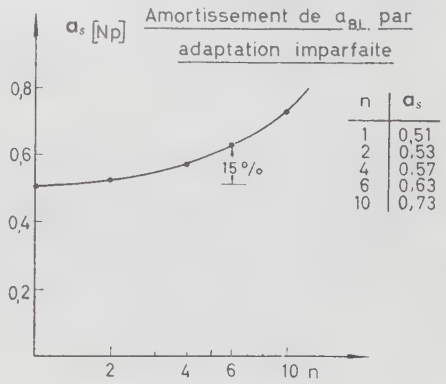


Fig. 19.

voyons qu'avec $n = 6$ l'augmentation de a_s est de 0,85 ($\Delta a_s = 15\ \%$).

Nous avons alors adopté comme compromis entre ces deux exigences $\Delta a_s = \Delta\ Q$.

e) *Avantage du système.*

Ce montage est également avantageux au point de vue du rapport signal/bruit ! Par rapport à un étage détecteur simple suivi par un filtre, on a l'avantage que tout le bruit de fond produit dans les diodes du détecteur synchrone n'est pas cohérent avec le signal de référence. Par conséquent, il n'est pas totalement détecté. En comparant les résultats avec ceux obtenus avec un spectrographe classique (pont et détection hétérodyne), on observe effectivement une amélioration du rapport signal/bruit (fig. 20). Les deux photographies montrent le signal de résonance paramagnétique électronique du DPPH.

La figure 20 *a* montre celui obtenu par le nouveau spectrographe, la figure 20 *b* celui obtenu par le spectrographe classique. Les conditions de l'enrégistrement étaient les mêmes (même volume, V = 0,6 cm³, poids P = 0,53 g).

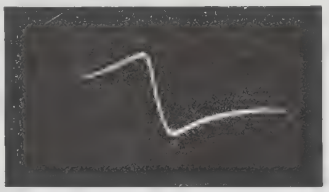


Fig. 20 *a*.

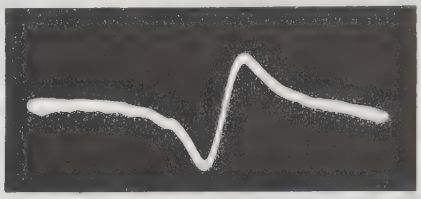


Fig. 20 *b*.

Résonance paramagnétique électronique du DPPH.

IV. — STABILISATION DU CHAMP MAGNÉTIQUE D'UN ÉLECTRO-AIMANT

1. Le système stabilisateur.

Nous avons stabilisé le champ magnétique de l'électroaimant, alimenté sous 7 A, par une dynamo à courant continu.

Une stabilisation grossière était assurée en régulant le courant d'excitation de la dynamo. A la sortie de la dynamo les fluctuations résiduelles sont de 0,1 % pour les dérives lentes et de 2,5 % pour les fluctuations rapides. Nous avons éliminé ces résidus par le montage représenté sur la figure 21. Les

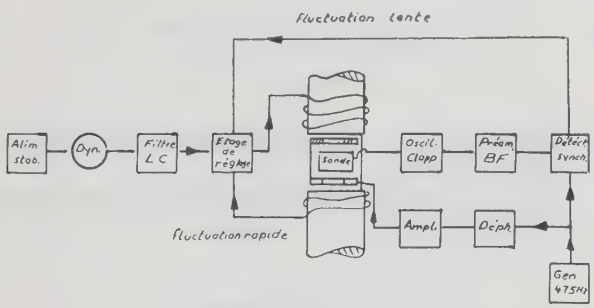


Fig. 21. — Schéma de principe.

fluctuations rapides sont supprimées d'abord par un filtre LC, puis par un étage de réglage avec une boucle de contre-réaction. Les dérives lentes, sont décelées par la résonance magnétique des protons et agissent sur le même étage de réglage.

2. L'organe de contre-réaction.

Le système à contre-réaction (fig. 22) comprend un étage de réglage à transistors parcouru par le courant d'alimentation et un réseau de contre-réaction, qui ramène à l'entrée de l'étage de réglage le signal d'erreur prélevé aux bornes de l'électroaimant.

La fréquence de coupure de ce réseau est environ 5 Hz. Les fréquences plus basses que 5 Hz ainsi que les dérives provoquées, par exemple par les variations de température dans le fer de l'électroaimant

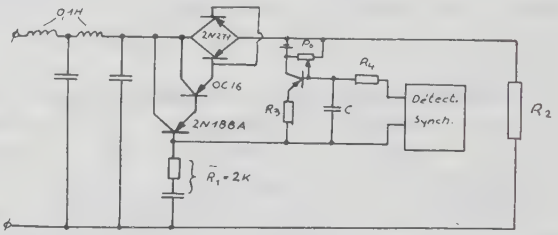


Fig. 22. — Schéma de montage.

et dans les transistors sont compensées en mettant en jeu la résonance magnétique des protons dans un montage décrit par R. Reimann (6). Ce montage comporte alors un oscillateur Clapp, stabilisé par un quartz, avec une sonde contenant le circuit oscillant et une solution aqueuse de nitrate ferrique, un préamplificateur, un détecteur synchrone et un dispositif de balayage de champ magnétique. Une concentration de la solution aqueuse du nitrate ferrique de 2 M (*) donne des temps de relaxation T_1 et T_2 courts et empêche le signal de résonance de présenter les « wiggles ».

3. Analyse du dispositif régulateur.

Le dispositif régulateur est formé de 3 transistors montés en cascade constituant un système convertisseur d'impédance. L'impédance d'entrée (émetteur à la masse d'un seul transistor) se calcul d'après l'équation caractéristique d'un quadripôle de matrice H :

$$\begin{aligned} v_1 &= h_{11} i_1 + h_{12} v_2 \\ i_2 &= h_{21} i_1 + h_{22} v_2 \end{aligned} \qquad (3.1)$$

(*) M = molarité = molécule/gramme/litre.

Le schéma équivalent est représenté dans la figure 23.

$$\begin{aligned} v_2 &= -i_2 R \\ &= -R(h_{21} i_1 + h_{22} v_2) \\ v_2 &= -\frac{R h_{21} i_1}{1 + R h_{22}} \\ V_1 &= h_{11} i_1 - \frac{h_{12} h_{21} R}{1 + R h_{22}} i_1 \\ \frac{v_1}{i_1} &= Z_E = h_{11} - \frac{h_{12} h_{21} R}{1 + R h_{22}} \end{aligned} \qquad (3.2)$$

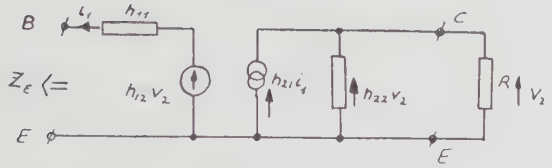


Fig. 23. — Schéma équivalent d'un transistor (émetteur à la masse).

On voit, avec les valeurs numériques :

$$\begin{aligned} Z_{E_{2N277}} &= 3{,}0 \approx h_{11} \\ Z_{E_{OC16}} &= 50 \approx h_{11} \\ Z_{E_{2N188A}} &= 2600 \approx h_{11} \end{aligned}$$

que l'impédance d'entrée par transistor est pratiquement h_{11}.

Avec (3.1.) nous obtenons pour i_2 :

$$i_2 = i_1 \left(h_{21} - \frac{h_{21} h_{22} R}{1 + R h_{22}} \right) \qquad (3.3)$$

avec les valeurs numériques on a pratiquement :

$$i_2 = i_1 h_{21}$$

le schéma équivalent des trois transistors montés en cascade peut se représenter selon la figure 24.

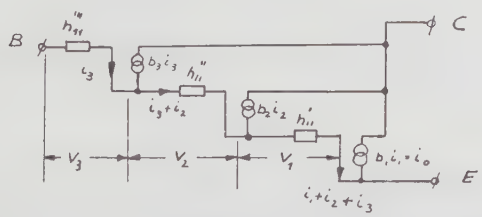


Fig. 24.

Son impédance totale est donc :

$$\boxed{Z_e = h'_{11} + \frac{1}{b_2} h''_{11} + \frac{1}{b_2 b_3} h'''_{11}} \qquad 1 \gg \frac{1}{b_2} \gg \frac{1}{b_2 b_3} \qquad (3.4)$$

Avec les valeurs numériques, on a pour Z :

$$Z_E = 13\,\Omega$$

Finalement on voit, que le montage de 3 transistors en cascade se comporte comme un seul transistor avec les caractéristiques suivants :

Impédance d'entrée :

$$Z_E = 13\,\Omega$$

Gain de courant :

$$b = b_1 b_2 b_3 = 3.10^4$$

a) *Elimination des fluctuations rapides.*

L'analyse du système stabilisateur est faite d'après le schéma de principe de la figure 25.

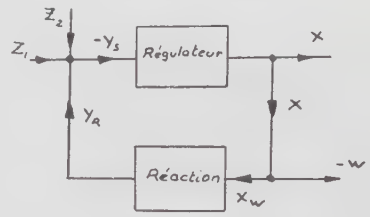


Fig. 25.

Les valeurs symboliques sont :

x : courant à réguler I;
w : courant constant I_0;
x_w : variation du courant dI;
Z_1 : valeur de perturbation provoquée par dV;
Z_2 : valeur de la perturbation provoquée par dR_2;
Y_R : valeur de réaction. $Y_R = f(X_w)$.

Les deux valeurs dV, dR_2, provoquant une variation du courant, sont données dans la figure 26.

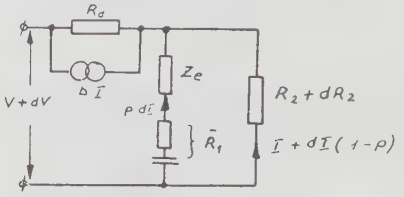


Fig. 26.

Une perturbation dV aux bornes de l'alimentation entraîne alors une variation du courant, circulant dans l'aimant.

$$\boxed{dI = \frac{1}{1 + pb} \left(\frac{dV}{R_2 + R_d} - \frac{V_0 dR_2}{(R_2 + R_d)^2} \right)} \qquad (3{,}5b)$$

On négligera ici les dérives de la résistance dR_2, puisqu'on s'intéresse aux variations rapides.

D'après les mesures effectuées à la sortie du filtre, on a en moyenne un dV = 60 mV, on peut alors calculer les fluctuations rapides résiduelles de la tension avec stabilisation.

Avec les valeurs numériques :

$$\overline{R}_1 = 2k\Omega,\ R_2 = 18\Omega,\ p = 10^{-2},\ R_d = 11\Omega,$$

on a un

$$dV_{calcul} = \frac{1}{F}\, dV = 200\,\mu V$$

F : facteur de réglage F = 300.

La valeur calculée correspond bien à la valeur mesurée qui est :

$$dV_{mes} = 250\mu V$$

b) *Elimination des dérives lentes.*

Pour les dérives lentes nous avons le schéma de la figure 27.

D'après (6) le détecteur synchrone donne une tension d'erreur

$$dV = D\,dI \qquad (3.6)$$

L'impédance de sortie du détecteur synchrone est $Z_{DS} = 7\ k\Omega$. Pour adapter Z_{DS} à la basse impédance d'entrée du dispositif régulateur nous intercalons un transistor avec collecteur à la masse. Son impédance d'entrée est forte et celle de la sortie est faible.

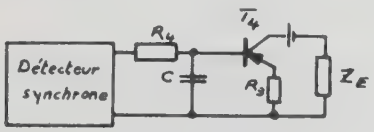


Fig. 27.

Avec (3.2.), qui est valable pour un quadripole quelconque, nous avons pour l'impédance d'entrée :

$$Z_{4E} = h''_{11} - \frac{h''_{12}h''_{21}R_3}{1 + h''_{22}R_3}$$

Et avec le paramètre h', on a donc :

$$Z_{4E} = h'_{11} + \frac{1 + h'_{21}}{h'_{22} + \frac{1}{R_3}}$$

Avec les valeurs numériques du OCC 604 : $h''_{11} = 10^3$, $h'_{12} = 7\ 10^{-4}$, $h'_{21} = 24$, $h_{22} = 2{,}5.10^{-5}$, et avec $R_3 = 10\ k\Omega$ $Z_{12} \ll R_3$ nous calculons pour Z_e :

$$Z_{4e} = 250\,k\Omega$$

Le courant dI'' qui parcourt le système régulateur est finalement d'après la figure 28.

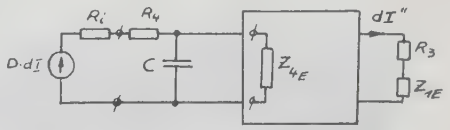


Fig. 28.

$$Z_{4E} \gg R_4 + R_4 ;$$

$$\frac{1}{pC} > Z_{4E}$$

$$dI'' = dI\,\frac{Dh''_{21}}{Z_{4E}} \qquad (3.8)$$

Une perturbation dV aux bornes de l'alimentation et une variation de l'impédance de l'aimant, entraînent une variation du courant circulant dans l'aimant, qui vaut :

$$dI = \frac{1}{1 + \frac{bb_1D}{Z_{4E}}}\left[\frac{dV}{R_2 + R_d} - \frac{V_0\,dR_2}{(R_2 + R_d)^2}\right]$$

Avec les valeurs numériques : $b = 3.10^4$, $b_1 = 24$; $D = 10^3\ V/A$;

$$Z_{4E} = 2{,}5.10^5\,\Omega$$

nous avons un facteur de réglage : F = 2 900.

La variation du courant circulant dans l'aimant est environ de ± 1 % à 7 Ampère en l'absence de stabilisation. Par suite, la dérive lente résiduelle vaut :

$$dI = \frac{dI^*}{F} = \pm 24\,\mu A$$

vis-à-vis du courant d'utilisation (7 Ampère) on a une stabilité de :

$$S = \pm 3{,}4\ 10^{-6}$$

L'oscillateur Clapp, stabilisé par un quartz fonctionne à la fréquence de 29,8 Mhz. Le champ magnétique qui correspond à cette valeur est 7 000 Gauss. Pour évaluer la stabilité du champ magnétique, nous avons mesuré le déplacement d'une raie de résonance d'une solution de fluorure de potassium et d'acide fluorhydrique sur l'écran d'un oscilloscope. La stabilité ainsi déterminée s'élève à 5.10^{-6} pendant la durée de 1 h. La grandeur de référence de notre système de réglage est la fréquence de l'autodyne dont la stabilité atteint une valeur de 4.10^{-7} pendant 1 h

V. — LA RÉSONANCE DES PROTONS DU CHARBON ACTIF A DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES

1. Les charbons actifs.

Les charbons actifs contiennent des radicaux libres qui leur confèrent un paramagnétisme. Ils contiennent aussi des protons et nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier ceux-ci par résonance nucléaire à différentes températures.

Tous les échantillons utilisés, provenaient de charbon-saccharose et avaient été préparés au laboratoire de M. le Professeur Uebersfeld, que nous sommes heureux de remercier ici pour son active collaboration.

2. La molécule du charbon actif.

Le charbon actif contient ([8]) :

18 % de 1.4 groupe quinonique; *a*)
5 à 15 % de groupe Carboxyle *b*) 1/3 du Carboxyle est phénolique. *c*)

en créant deux radicaux. Le modèle d'une molécule du charbon actif a la forme suivante : *e*)

Nous voyons la formation du radical avec les groupes de Carboxyle et de Chinoïde. Mais il y a aussi une liaison très faible entre l'oxygène du carboxyle et l'hydrogène du phénol. Il s'agit des « ponts d'hydrogène », (association) qui sont dus à l'interaction des protons liés, à O et N, avec les paires d'électrons libres des hétéro-atomes (O, N).

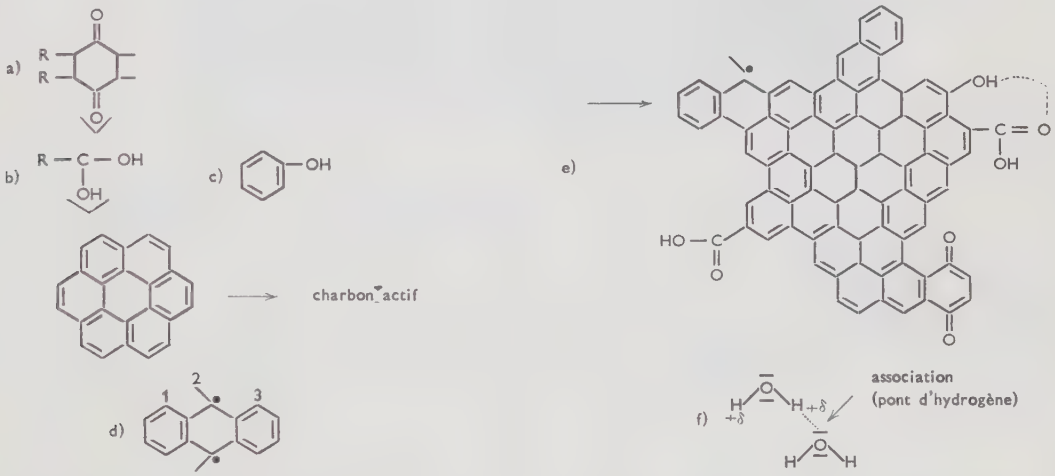
Dans l'eau par exemple : *f*)

La liaison est très faible : elle se détruit quand on chauffe le corps et l'interaction entre le proton et l'électron diminue (désassociation).

3. Résultats.

La figure 29 montre la raie nucléaire à différentes températures. Les raies ne possèdent pas une forme classique de Gauss ou de Lorentz, mais une forme anguleuse très symétrique, presque triangulaire. Nous notons un élargissement de la raie quand la température diminue. La figure 30 montre la variation de la largeur de raie mesurée à 30 Mhz, en fonction de la température, tandis que la figure 31 montre

TABLE III



Ces groupes sont combinés avec la molécule du charbon actif qui est un graphite microcristallin. La grandeur d'une molécule est environ de 2... 3 Å.

Ces combinaisons créent très facilement des radicaux en raison de la tendance à l'aromatisation (chaque anneau attire 3 paires d'électrons π.

Par exemple dans l'anthracène : *d*)

Les anneaux 1 et 3 demandent chacun 3 paires électrons π. L'anneau 2 s'appauvrit en électrons et il ne possède qu'une paire d'électrons π qui se sépare

la même variation, mais les mesures étant faites à 60 MHz. Ces substances montrent donc une largeur de raie sensiblement variable avec la température d'une part et avec le champ directeur H_0 (autrement dit la fréquence) d'autre part.

4. L'interprétation des mesures.

Au-dessus de 70 °K, la largeur de raie augmente

quand la température diminue et quand le champ augmente.

L'allure typique de la courbe dans cette région des « hautes températures » s'interprète facilement en

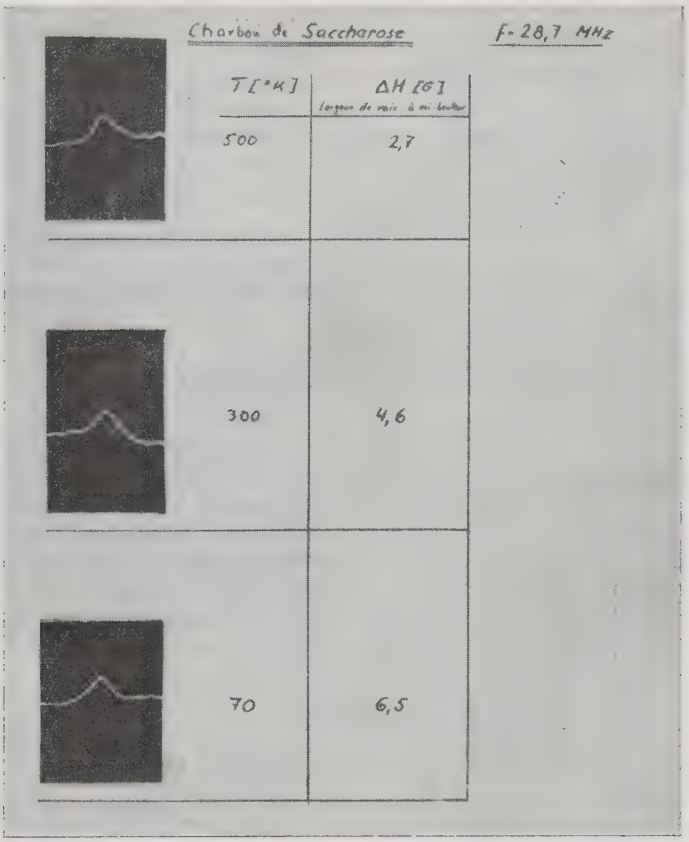


Fig. 29.

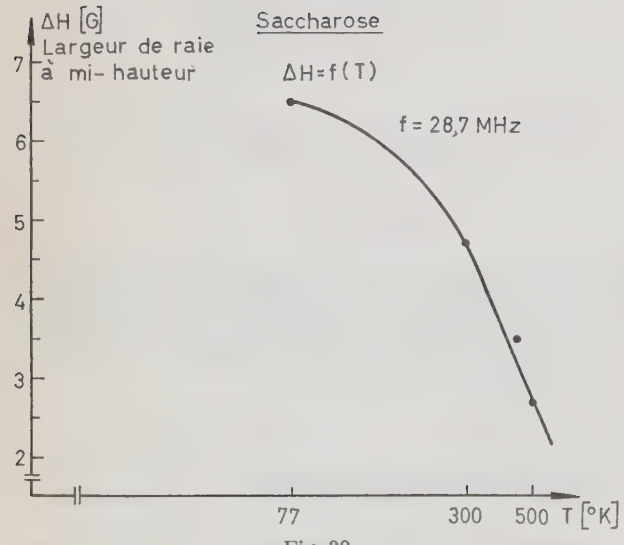


Fig. 30.

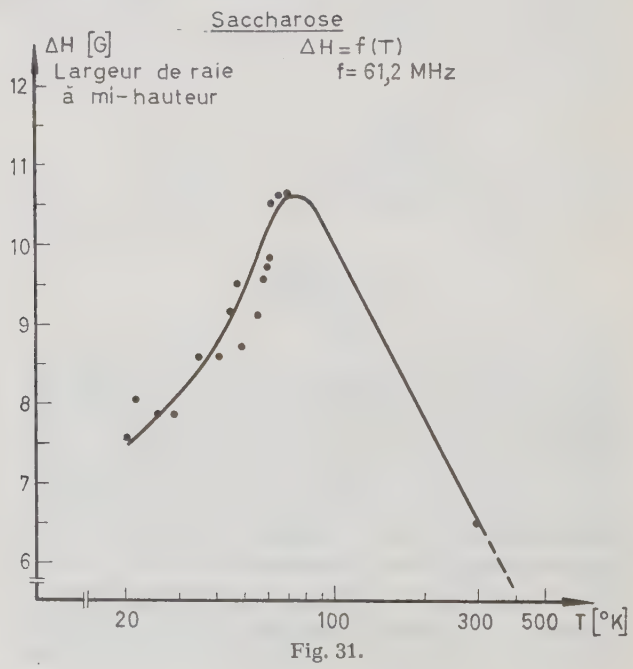


Fig. 31.

remarquant que les spins électroniques créent, au niveau des protons, un champ magnétique intense qui interagit avec les spins nucléaires suivant un mécanisme analogue à celui du DPPH, comme le montrent Hervé et Reimann (9). Les champs locaux créés par l'électron sont proportionnels à H_0/T H_0 champ directeur; ——— T température absolue.

Ils sont encore très faibles à la température de 500 °K, mais ils interviennent de plus en plus quand la température diminue. Il en résulte une superposition, non résolue, de raies des différents protons, déplacées par le couplage avec l'électron. Dans ce cas, les déplacements sont proportionnels à la polarisation des électrons. La largeur de raie sera alors proportionnelle à H_0/T. On explique ainsi simultanément l'influence de H_0 et de T. La proportionnalité à H_0/T est bien vérifiée quand la fréquence varie de 30 à 60 Mhz et quand la température varie de 300 à 500 °K. Pour les températures plus basses la proportionnalité n'est plus rigoureusement vérifiée comme le montre la figure 29 (mais cependant encore de manière approchée).

Au-dessous de 70 °K au contraire, la largeur de raie diminue quand la température décroît. Ce comportement montre que le couplage des protons avec les spins électroniques diminue au-dessous de 70 °K. Ce phénomène peut être dû à un changement de la structure moléculaire du charbon.

VI. — CONCLUSION

Nous avons effectué des mesures sur le charbon actif avec un oscillateur autodyne modifié aux températures au-dessus de 70 °K d'une part, et avec un détecteur synchrone améliorée à 20 °K d'autre part.

L'oscillateur autodyne modifié se distingue par un réglage facile et précis du niveau d'oscillation et du détecteur synchrone, il est conçu pour la mesure rapide d'échantillon quelconque et représente une grande simplification de l'appareillage. La stabilisation du champ magnétique a été réalisée par des moyens très simple aussi, mais permet cependant d'obtenir un champ magnétique qui n'est pas influencé par les phénomènes extérieures. Nous avons déterminé quelle était la stabilité à long terme de ce système et trouvé $\pm 3{,}4.10^{-6}$ ce qui est une précision surabondante en général pour les applications envisagées.

Les mesures sur le charbon actif ont montré qu'il existe une interaction entre les spins nucléaires et le champ magnétique créée par les spins électroniques. Par suite de cette interaction, les raies des différents protons sont déplacées. Les déplacements sont proportionnels à la polarisation des électrons; elle-même proportionnelle à H_0/T. Dans nos expériences la structure n'était pas résolue. On devait donc s'attendre à un élargissement de la raie unique; proportionnelle à H_0/T. C'est ce que nous avons observé au-dessus de 70 °K. Au-dessous de 70 °K un phénomène nouveau se manifeste, la raie évolue en sens inverse. Ce phénomène peut être expliqué par un changement de la structure moléculaire du charbon.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Harald Hahn. — *La stabilisation du champ magnétique par un maser paramagnétique, Thèse*, Paris, 1960.
(2) Wang. — *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 566-577.
(3) R. Gabillard. — *C. R.*, 1953, **237**, 705.
(4) A. Schmid. — Die Wirkungsweise der Ringmodulatoren. *Wiss veroœtl. Nachr. Techn.*, 1936.
(5) H. Henkler. — *Übertragungstechnik im Fernmeldeweitverkehr.*
(6) H. Reimann. — *C. R.*, 1959, **249**, 517.
(7) Hunter Handbook of semiconductor Electronics 11-12 *Ind. eng. Chem.*, 1956, **48**, 162.
(9) Hervé, Reimann et Spence. — Colloque Ampère, Pise, 1960, à paraître aux Archives des Sciences.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

« *Un système analogique à filtre pour représenter les équations de Marwell, dans le cas de deux dimensions.* »

Vu et approuvé :
Paris, le 31 mai 1961.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PÉRÈS.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
J. SARRAILH.

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1962).